

Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.), А. И. Мусин (инж.),
Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.), Р. М. Султанова (д.х.н., проф.)

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Yu. G. Borisova, A. I. Musin, G. Z. Raskil'dina, R. M. Sultanova

HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF CYCLIC ACETALS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Оценена каталитическая активность промышленных катионитов в реакции ацетализации диолов – этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола параформальдегидом. Определено, что наибольшей активностью обладает сильноокислотный катионит Benjion DVC 8 UPS с общей обменной емкостью 5.2 г-экв/л. Показано, что диол изостроения – 2,2-диметил-1,3-пропандиол уступает по активности этиленгликолю. Это связано, с тем, что метильные группы затрудняют адсорбцию гликоля на кислотных центрах катионита. При этом активность в ряду катионообменных смол в случае этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола одинакова.

Ключевые слова: диол; катионит; параформальдегид; циклические ацетали.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Катионообменные смолы (катиониты) широко используются в нефтехимии и органическом синтезе и успешно замещают минеральные кислоты в процессах алкилирования, ацилирования, в синтезе простых и сложных эфиров, циклических ацеталей и др.^{1–5}

В последние годы набор используемых катионитов расширяется и практическое применение находят смолы с различной обменной емкостью и размером зерен^{7,8}.

Представляло интерес оценить каталитическую активность наиболее распространенных ка-

The catalytic activity of industrial cation exchangers in the mode of acetalization of diols – ethylene glycol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol with paraformaldehyde was assessed. It was determined that the Benjion DVC 8 UPS cation exchanger, a strong acid cation exchanger with a total exchange capacity of 5.2 g-eq/l, has the greatest activity. It has been shown that a diol of isostructure, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, has an activity with ethylene glycol. This is due to the fact that methyl groups hinder the adsorption of glycol on the acid sites of the cation exchanger. At this level, the activity in the series of cation exchange resins in the case of ethylene glycol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol is the same.

Key words: cyclic acetals; diol; kationite; paraformaldehyde.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Russian Ministry of Education and Science in the field of scientific activity, publication number FEUR-2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering».

тионообменных смол в важной в практическом плане конденсации диолов с параформальдегидом, приводящей к циклическим ацеталам.

Материалы и методы исследования

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С,

Дата поступления 12.01.24

Физико-химические параметры использованных катализаторов

Параметр	Наименование катионитов			
	ЭМ	ЭМ-1	ТОКЕМ-102	Benjion DVC-8 UPS
Ионная форма	H ⁺ -водородная			
Общая обменная емкость, г-экв/л	3.4	3.6	4.8	5.2
Размер зерен, мм	0.1	0.40-0.55	0.55-0.65	
Температура эксплуатации, °С	≤80	≤120		

скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С. Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – SiMe₄.

В работе были использованы сильноокислотные катиониты российского производства: ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102 и Benjion DVC-8 UPS (табл. 1).

Для синтеза 1,3-диоксациклоалканов использовались следующие диолы: этиленгликоль (*T*_{кип.} 198 °С) и 2,2-диметил-1,3-пропандиол, произведенные в России. Перед применением физико-химические характеристики соответствовали литературным данным.

Общая методика ацетализации диолов параформальдегидом

В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 0.1 моль диола (6.2 г этиленгликоля **1** или 10.4 г 2,2-диметил-1,3-пропандиола **4**), 0.1 моль (0.3 г) параформальдегида **2**, 50 мл толуола и 10% мас. катионита и кипятили в течение 0.5 ч или 1 ч. Далее смесь отфильтровывали, остаток упаривали и анализировали с помощью ГЖХ.

1,3-диоксолан (3). Бесцветная жидкость, выход 98%. *T*_{кип.} 75 °С. Спектр ЯМР ¹H δ, м. д.: 3.88 дт (4H, CH₂, *J* 6.7 Гц), 4.61д (2H, CH₂, *J* 2.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 65.67 (2CH₂), 92.58 (CH₂). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным⁹.

5,5-диметил-1,3-диоксан (5). Бесцветная жидкость, выход 90%. *T*_{кип.} 125 °С. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным⁹.

Перед использованием катиониты обезвоживали путем азеотропной отгонки воды с бензолом, а затем сушили в вакууме (10 атм) при 60–65 °С в течение 2-3 ч.

Результаты и их обсуждение

Этиленгликоль **1** реагирует с параформальдегидом **2** в среде толуола в присутствии изученных катионитов ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102, Benjion DVC-8 UPS при 110 °С с образованием 1,3-диоксолана **3** (схема 1).

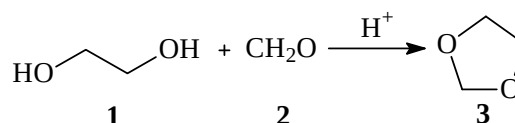


Схема 1

На начальной стадии реакции (0.5 ч) лучший выход гетероцикла **3** составил 38 % (Benjion DVC-8 UPS), в присутствии остальных катализаторов в этих условиях выход **3** составил 27–34 % (табл. 2).

Замещенный 1,3-гликоль-2,2-диметил-1,3-пропандиол **4** в аналогичных условиях реагирует с альдегидом **2** с образованием 5,5-диметил-1,3-диоксана **5** (схема 2).

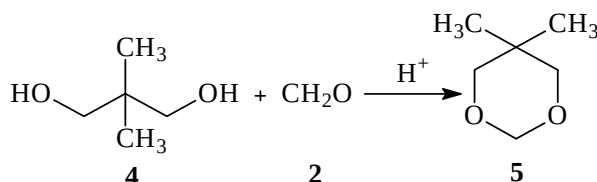


Схема 2

Выход соединения **5** за 0.5 ч (табл. 2) в тех же условиях несколько ниже (20–25 %). Снижение выхода продукта **5**, вероятно, связано с трудностью процесса адсорбции неопентилгликоля **4** на кислотных центрах катионита, однако изменение активности активности в ряду катионитов такое же, как и для диола **1**.

Таблица 2

Результаты конденсации диолов **1** и **4** с параформальдегидом **2**

Использованные катиониты	Выходы соединений 3 и 5 , %	
	3	5
ЭМ	34	22
ЭМ-1	30	20
ТОКЕМ-102	32	20
Benjion DVC-8 UPS	38	25

Катионит Benjion DVC-8 UPS мы использовали для конденсации диолов **1**, **4** с параформальдегидом **2** в аппарате Дина-Старка. При этом количественный выход ацеталей **3** и **5** был достигнут за 4 и 6 ч соответственно, что может быть связано с затрудненной адсорбцией гликоля на кислотных центрах катионита.

Таким образом, оценена каталитическая активность промышленных катионитов ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102, Benjion DVC-8 UPS в реакции конденсации диолов – этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола параформальдегидом при 110 °С. Определено, что наибольшей активностью в реакции ацетализации обладает катионит Benjion DVC 8 UPS.

Литература

1. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – №3. – С.5-18.
2. Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. Liquid phase synthesis of 1,2-dihydropyridazine-3,6-dione in the presence of ionite catalysts // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – T.95, №5. – С.954-957.
3. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry // Rev. and Adv. in Chem. – 2023. – V.13. – Pp.15-27.
4. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – T.72, №10. – С.2297-2318.
5. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol // Petroleum Chemistry. – 2015. – V.55, №2. – Pp.140-145.
6. Alimardanov K.M., Sadygov O.A., Abbasov M.F., Suleimanova E.T., Dzhafarova N.A., Abdullaeva M.Y., Abbasova S.M. Russian Synthesis of higher spiroacetals by condensation of alkyl- and cycloalkylcyclopentanones and cyclohexanones with dihydric alcohols in the presence of heterogenic catalysts // Journal of Organic Chemistry. – 2011. – V.47, №8. – Pp.1153-1160.
7. Gasanov A.G., Nagiev A.V. Synthesis of 2-(bicyclo-[2.2.1]hept-2-yloxy)ethyl carboxylates // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V.41, №12. – С.1755-1756.
8. Voronin I.O., Nesterova T.N., Zhuravskii E.A., Strelchik B.S. Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in *para-tert*-butylphenol production: a comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-*tert*-butylphenols system // Kinetics and Catalysis. – 2014. – V.55, №6. – Pp.705-711.
9. Greenway K.T., Bischoff A.G., Pinto B.M. Probing hyperconjugation experimentally with the conformational deuterium isotope effect // The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – V.77, №20. – Pp.9221-9226.

References

1. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Karbo- i geterotsiklicheskie soedineniya iz neftekhimicheskogo syr'ya i ikh ispol'zovanie v malotonnazhnoy khimii* [Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, no.3, pp.5-18.
2. Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. [Liquid phase synthesis of 1,2-dihydropyridazine-3,6-dione in the presence of ionite catalysts]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol.95, no.5, pp.954-957.
3. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. [*gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry]. *Rev. and Adv. in Chem.*, 2023, vol.13, pp.15-27.
4. Sultanova R.M., Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskiy S.S. *1,3-Dioksatsiklany: sintez na osnove produktov neftekhimii, khimicheskiye prevrashcheniya i primeneniye* [1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemical products, chemical transformations and application]. *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series* [Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya], 2023, vol.72, no.10, pp.2297-2318.
5. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. [Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.2, pp.140-145.
6. Alimardanov K.M., Sadygov O.A., Abbasov M.F., Suleimanova E.T., Dzhafarova N.A., Abdullaeva M.Y., Abbasova S.M. [Russian Synthesis of higher spiroacetals by condensation of alkyl- and cycloalkylcyclopentanones and cyclohexanones with dihydric alcohols in the presence of heterogenic catalysts]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol.47, no.8, pp.1153-1160.
7. Gasanov A.G., Nagiev A.V. [Synthesis of 2-(bicyclo-[2.2.1]hept-2-yloxy)ethyl carboxylates]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol.41, no.2, pp.1755-1756.
8. Voronin I.O., Nesterova T.N., Zhuravskiy E.A., Strelchik B.S. [Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in *para-tert*-butylphenol production: a comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-*tert*-butylphenols system]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol.55, no.6, pp.705-711.
9. Greenway K.T., Bischoff A.G., Pinto B.M. [Probing hyperconjugation experimentally with the conformational deuterium isotope effect]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.77, no.20, pp.9221-9226.